



JAEA-Research

2007-031



JP0750159

**硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食に及ぼす
ネプツニウムイオンの影響**

Effect of Neptunium Ions on Corrosion of Stainless Steel
in Nitric Acid Solution

本岡 隆文 石川 明義 沼田 正美 遠藤 慎也
糸永 文雄 木内 清 木崎 實

Takafumi MOTOOKA, Akiyoshi ISHIKAWA, Masami NUMATA, Shinya ENDO
Fumio ITONAGA, Kiyoshi KIUCHI and Minoru KIZAKI

原子力基礎工学研究部門
防食材料技術開発グループ

Corrosion Resistant Materials Development Group
Nuclear Science and Engineering Directorate

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2007

硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食に及ぼすネプツニウムイオンの影響

日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット

本岡 隆文・石川 明義⁺¹・沼田 正美⁺¹・遠藤 慎也⁺¹

糸永 文雄⁺¹・木内 清・木崎 實⁺¹

(2007年1月25日受理)

硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食に及ぼすネプツニウムイオンの影響を腐食試験により評価した。9 規定硝酸溶液にネプツニウムイオンを含有する試験液を用いて、SUS304L 鋼の試験材を浸漬及び伝熱条件で腐食試験を実施した。その結果、ネプツニウムイオンによりステンレス鋼の腐食が促進されることを見いだした。この知見は、再処理プロセスにおける材料の検討に資されると期待される。

本報告書は、電源開発促進特別会計法に基づき、原子力機構が旧科学技術庁（現文部科学省）から委託されて実施した受託研究「再処理施設新材料耐食安全性実証試験」の成果を一部使用し取りまとめたものである。

原子力科学研究所（駐在）：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

+1 東海研究開発センター 原子力科学研究所 ホット試験施設管理部

Effect of Neptunium Ions on Corrosion of Stainless Steel in Nitric Acid Solution

Takafumi MOTOOKA, Akiyoshi ISHIKAWA⁺¹, Masami NUMATA⁺¹, Shinya ENDO⁺¹,
Fumio ITONAGA⁺¹, Kiyoshi KIUCHI and Minoru KIZAKI⁺¹

Division of Fuels and Materials Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 25, 2007)

An effect of neptunium ions on corrosion of stainless steel in nitric acid solution was investigated by corrosion tests. Type SUS304L stainless steel was used for the tests. The corrosion tests were conducted in 9kmol/m³ nitric acid solutions containing neptunium ions, where test specimens were immersed or heat-transferred. As a result, we found that neptunium ions promote corrosion of stainless steels in nitric acid solution. This finding would contribute to modifications of the materials for spent fuel reprocessing process.

Keywords: Corrosion, Neptunium, Stainless Steel, Nitric Acid

This work includes the experimental results under the auspices of the Science and Technology Agency.

⁺¹ Department of Hot Laboratories and Facilities, Nuclear Science Research Institute,
Tokai Research and Development Center

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2. 1 試験装置	2
2. 2 供試材と試験片	2
2. 3 試験液	2
2. 4 腐食試験	2
3. 結 果	4
3. 1 電子天秤により測定した試験片の重量減量	4
3. 2 ICP 分析により算出した試験片の溶出量	4
3. 3 腐食面の観察	4
4. 考 察	5
4. 1 Np イオンの腐食への影響	5
4. 2 Np イオンによる腐食促進機構	5
5. 結 言	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Testing apparatus	2
2.2 Material and Test specimens	2
2.3 Test Solutions	2
2.4 Corrosion Tests	2
3. Results	4
3.1 Weight loss of test specimens measured by an electric balance	4
3.2 Amount of dissolved metal calculated by ICP analysis	4
3.3 Observation of corroded surfaces	4
4. Discussion	5
4.1 Effect of Np ions on Corrosion	5
4.2 Corrosion Acceleration Mechanism by Np ions	5
5. Conclusions	7
References	8

表の一覧

Table 1 Chemical composition of PWR spent fuel.

Table 2 Chemical composition of tested SUS304L stainless steel and specification of SUS304L (mass%).

Table 3 Condition of corrosion tests.

Table 4 Weight loss of SUS304L test specimens.

Table 5 Corrosion test conditions and results in the reference⁷⁾ and in this study.

図の一覧

Fig.1 Arrangement of testing apparatus in WASTEF.

Fig.2 Overview of testing apparatus.

Fig.3 Setup of test specimens in testing apparatus.

Fig.4(a) Test specimen for immersed condition.

Fig.4(b) Test specimen for heat-transfer condition.

Fig.5 Amount of dissolved metal calculated by ICP analysis.

Fig.6 SEM photographs of SUS304L test specimens under immersed and heat-transfer conditions.

Fig.7 Schematic model for corrosion mechanism in plutonium or neptunium nitrate solution.

Fig.8 Polarization curves of SUS304L stainless steel at room temperature.

Fig.9 Absorption spectrum of 3.8mM Np in 9M HNO₃ before and after corrosion tests.

This is a blank page.

1. 緒 言

使用済ウラン燃料中には、ウラン (U)、プルトニウム (Pu)、マイナーアクチノイド (MA) や核分裂生成物 (FP) といったものが含まれている。そのなかで、ネプツニウム (Np) は Pu について使用済ウラン燃料中に多く含まれている超ウラン元素である (Table 1)。

六ヶ所再処理工場では、使用済ウラン燃料の再処理法として、硝酸溶液を使用するピューレックス法が採用されている。また、次期建設計画の第2再処理工場では、硝酸溶液を使用する先進湿式再処理法が候補の一つとなっている。これらの2つの再処理法では、Pu, MA 等を含有する硝酸溶液を取り扱うが、その硝酸溶液中に含まれる Pu イオン及び Np イオンはステンレス鋼の腐食を促進する効果を持つことが知られている^{1) -7)}。ピューレックス法では、Pu と MA を分離処理しているが、先進湿式再処理法では、U, Pu, MA を共回収することが検討されている⁸⁾。共回収する場合には、腐食促進効果を有する Pu イオンと Np イオンを多量に含有する硝酸溶液を取り扱わなければならないことになる。したがって、Pu イオンと Np イオンのステンレス鋼の腐食への影響を、詳細に調査・検討しておくことは、再処理プロセスの管理及びプロセス機器の長期健全性を担保する上で、極めて重要な課題である。

これまでに、硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食に対する Pu イオンの影響評価は武田らが実施しており、以下のように、Pu イオンのステンレス鋼の腐食に対する影響とその機構が明らかにされている^{1) -5)}。まず、純硝酸溶液に比べて Pu 含有硝酸溶液中ではステンレス鋼の腐食は加速される。これは Pu が硝酸溶液中に共存することによりステンレス鋼表面でのカソード反応が活性化し腐食電位が貴側に移動するためである。次に、Pu 含有硝酸溶液中で腐食加速現象が継続的に維持されるのは、ステンレス鋼表面で還元されて Pu⁴⁺の形態になった Pu が溶液沖合で硝酸により再酸化され、PuO₂²⁺の形態で再度ステンレス鋼表面に供給され、酸化剤として振る舞うためである。さらに、Pu⁴⁺が PuO₂²⁺に再酸化されるのは、高温水溶液では硝酸の酸化還元電位が高く、それに伴い Pu(IV)/Pu(VI)の平衡も Pu(VI)が安定な状態に維持されるためである。

しかしながら、ステンレス鋼の腐食への Np イオンの影響評価は数少ない^{6), 7)}。純硝酸溶液に比べて Np 含有硝酸溶液中ではステンレス鋼の腐食は加速されることは報告されているが、その加速機構は明らかではない。

そこで、我々は、Np イオン含有硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食評価として、試験材を浸漬及び加熱した状態で腐食試験を実施してステンレス鋼の腐食に及ぼす Np イオンの影響を調査するとともに、Np イオンによるステンレス鋼の腐食促進機構を検討した。

2. 実験方法

2. 1 試験装置

試験には WASTEF の No4 セルに既設の腐食試験装置⁶⁾を用いた。Fig.1 に、腐食試験装置の設状況を示す。試験片が組み込まれた装置本体と放射性物質を吸着処理するオフガス処理装置が No4 セルに設置されている。オフガス冷却水を送水する冷却水循環装置と装置本体を制御する制御盤が操作室に設置されている。Fig.2 には腐食試験装置本体部の外観図を示す。装置上部にオフガスを冷却するためのコンデンサーがある。中間部分はガラス製の試験セルであり、その下部には電気加熱式のヒーターがある。Fig.3 に示すように、試験セルの中央と下部に、2種類の試験片(a)と(b)を取付ける構造となっている。ヒーターの内部には、試験片(b)の内部温度を測定する熱電対2本がある。なお、試験片(a)は、ジルコニウム製のワイヤーで試験液中に吊り下げられており、溶液加熱時、試験片温度は溶液温度と同一となる。一方、試験片(b)はヒーターにより加熱されるために試験片温度は溶液温度よりも高くなる。

2. 2 供試材と試験片

供試材は、JIS 規格に適合した SUS304L の 10mm 厚さの圧延材である。ここでは TP-304L と呼称する。Table 2 にその化学組成を示す。

供試材より 2 種類の試験片を採取した。Fig.4(a)の試験片(a) (直径 20mm、厚さ 2mm の円板) は、Zr 製ワイヤーで試験液中に吊り下げる。Fig.4(b)の試験片(b) (直径 70mm、厚さ 6mm の円板) は、ヒーターにより下部から加熱する。以降、Fig.4(a)の試験片(a)を浸漬試験片、Fig.4(b)の試験片(b)を伝熱試験片と呼称する。2 種類の試験片の接液部は、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げてある。伝熱試験片の底部には、深さの異なる試験片内部温度を測定するための熱電対差込み孔が 2 箇所ある。この 2 点間の温度差から式 (1) より熱流束を算出した。

$$\phi = \lambda \times (T_1 - T_2) / d \quad (1)$$

ここで、 ϕ ; 熱流束 (kW/m^2)、 λ ; SUS304 の熱伝導率 ($\text{kJ/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$) = 0.0159 (363K の時)

T_1 ; 試験片(b)下部の温度 (K)、 T_m ; 試験片(b)上部の温度 (K)

d ; 試験片(b)の 2 つの孔の高さの異なり (m) = 0.002 である。

2. 3 試験液

試験液は 2 種類 (試験液 A と B) である。試験液 A は 9 規定硝酸溶液、試験液 B は Np イオンを 3.8mmol/L 含有する 9 規定硝酸溶液である。試験液 B の調製には、純度 99.9% の Np を含有する硝酸溶液を用いた。なお、硝酸濃度 9 規定は、再処理工場の酸回収蒸発缶内溶液の硝酸濃度に相当する⁹⁾。Np イオン濃度 3.8mmol/L (0.90g/L) は、酸回収蒸発缶液中に存在すると考えられる Np イオン含有量 4mmol/L (0.95g/L) とほぼ同等である⁷⁾。

2. 4 腐食試験

試験材を浸漬及び加熱した状態で腐食試験を実施して、ステンレス鋼の腐食に及ぼす Np イオンの影響を調査した。

- (1) 試験片：Table 2 に示す化学組成を有する SUS304L の圧延材（略号：TP-304L）から切出した、Fig.4(a)と(b)に示す試験片を用いた。
- (2) 試験液：300mL の試験液 A と B を用いた。試験液の更新は 310h 毎に行った。
- (3) 試験装置：Fig.3 に示す腐食試験装置を用いた。
- (4) 試験条件：Table 3 に示す条件で腐食試験を実施した。試験セル内の圧力を 16kPa として、試験液を沸騰させた。この時、浸漬試験片の温度は約 343K、伝熱試験片の熱流束は $60 \pm 15 \text{ kW/m}^2\text{h}$ 、表面温度は $357 \pm 2 \text{ K}$ であった。試験時間は 930h である。圧力 16kPa は酸回収蒸発缶の内圧力に相当する⁹⁾。
- (5) 腐食への影響評価：腐食試験後の試験片の重量減少量から算出した腐食速度及び、155h 又は、310h 毎に採取した試験液に含まれる金属イオン（Fe, Ni, Cr イオン）の増加量から、Ni イオンの腐食への影響を評価した。試験液に含まれる金属イオンの増加量（溶出量）は、試験片の重量減量に相当する。なお、試験片の重量測定には 0.1mg まで秤量できる電子天秤を用いた。試験液の採取量は 5mL であり、155h で分析試料を採取する際には、採取量と同量の試験液を補充した。試験液中の金属イオンの定量分析は ICP 分析法で実施した。また、試験後に、走査型電子顕微鏡（SEM）で腐食面を観察して、腐食形態等を調査した。

3. 結 果

3. 1 電子天秤により測定した試験片の重量減量

Table 4 に重量減量の測定結果を示す。

浸漬試験片の重量減量は、Np イオン無含有の試験液 A で 0.00056g、Np イオンを含有する試験液 B で 0.01154g であった。腐食速度は、試験液 A で 0.0008g/m²h、試験液 B で 0.0162g/m²h となった。試験液沸騰時に試験片温度が溶液温度と同一となる浸漬試験片では、Np イオンによる腐食促進度は 20.2 倍 (=0.0162/0.0008) であった。

伝熱試験片の重量減量は、試験液 A で 0.0144g、試験液 B で 0.0639g であった。腐食速度は、試験液 A で 0.0093g/m²h、試験液 B で 0.0452g/m²h となった。試験液沸騰時に試験片温度が溶液温度よりも高温となる伝熱試験片では、Np イオンによる腐食促進度は 4.9 倍 (=0.0452/0.0093) であった。

浸漬試験片と伝熱試験片の双方を考慮して Np イオンによる腐食促進度を、浸漬試験片と伝熱試験片の重量減少量の和から求めると、3.8 倍 (=0.07544/0.02000) となった。

Np 含有の有無に関わらず、いずれの試験液でも、伝熱試験片の腐食速度は浸漬試験片よりも明瞭に高かった。伝熱試験片と浸漬試験片の腐食速度の比は、試験液 A では 11.6 : 1、試験液 B では 2.8 : 1 であった。

3. 2 ICP 分析により算出した試験片の溶出量

Fig.5 に、ICP 分析結果から算出した試験片の溶出量（重量減量に相当）の時間変化をヒストグラムで示す。縦軸は試験液サンプリング時間毎に増加した試験片の溶出量（Fe, Ni, Cr イオンの増加量の総和）である。横軸は累積した試験時間である。

溶出量は、Np イオンを含有する試験液 B で、9 規定硝酸溶液の試験液 A よりも明瞭に高くなっている。試験 930h で比べると 2.6 倍であった。Fig.5 では、ヒストグラムの面積は重量減量に比例するから、試験液 A のヒストグラムの全面積と試験液 B のヒストグラムの全面積を比較することで試験中に溶出した金属イオン量の比較が行える。試験中に溶出した金属イオン量の比は、試験液 B と試験液 A で 2.7 : 1 となった。ICP 分析から推定される Np イオンによる腐食促進度は 2.7 倍である。

電子天秤による重量減量から求めた Np イオンによる腐食促進度 3.8 倍と ICP 分析から求めた腐食促進度 2.7 倍は異なる。この原因は 3. 3 節の腐食面の観察結果に示すように、Np イオン含有試験液では結晶粒の一部が試験片表面から脱落しており、この脱落した結晶粒が試験液中に金属イオンとして完全溶解していないためである。

3. 3 腐食面の観察

Fig.6 に、浸漬試験片(a)と伝熱試験片(b)の腐食面の SEM 写真を示す。

試験液 A 及び B とも、浸漬試験片と伝熱試験片を比べると、伝熱試験片で粒界部分での腐食幅が広がった。また、いずれの試験片とも、9 規定硝酸溶液の試験液 A よりも Np イオンを含有する試験液 B で、粒界部分で腐食進行していた。試験液 B に着目すると、溶液温度より試験片温度が高い伝熱試験片(b)で、結晶粒の一部が試験片表面から脱落している様子が観察された。

4. 考 察

4. 1 Np イオンの腐食への影響

3. 1 節に記載したように、浸漬試験片では、Np イオン非含有の試験液 A と Np イオン含有の試験液 B で、浸漬試験片の腐食速度は 20.2 倍、伝熱試験片では 4.9 倍違っていた。つまり、腐食促進度はそれぞれ 20.2 倍と 4.9 倍であった。矢野倉らは、373K の 9.4 規定溶液を用いた浸漬腐食試験により Np イオン非含有と Np イオン含有の試験液で腐食速度の異なりを調査している⁷⁾。彼らの試験結果によれば、我々と同じ Np イオン濃度 3.8mmol/L における腐食促進度は約 2 倍であった。腐食促進の程度は異なるが、硝酸溶液中に Np イオンが存在するとステンレス鋼の腐食が明瞭に促進されることは事実である。

上記の腐食促進度の違いの原因は、溶液状態と試験時間と考えられる (Table 5)。溶液条件に関しては、硝酸溶液濃度は 9.4 規定と 9 規定とほぼ同じであるが、溶液状態は 373K の非沸騰と約 343K の沸騰と異なっている。一般に、沸騰状態の方が溶液攪拌効果等により、非沸騰状態よりも腐食環境は厳しい¹⁰⁾。試験時間に関しては、22.5h と 930h で大きな隔りがある。一般的に、ステンレス鋼は、硝酸溶液中では、試験時間が長くなるほど腐食減量が増大することが知られている¹¹⁾。

4. 2 Np イオンによる腐食促進機構

Np イオンが硝酸溶液中に存在すると腐食が促進されることが、これまでの試験結果から明らかとなった。ここでは、Np イオンによる腐食促進機構を、酸化還元電位、SUS304L 鋼の分極曲線及び試験液の分光光度測定結果から考察する。

硝酸 ($\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$) の標準酸化還元電位 E^0 は 0.934 V (vs. SHE) である¹²⁾。Np ($\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$) の標準酸化還元電位 E^0 は 1.15V¹³⁾ である。酸化力 (腐食力) が強い Cr, Ru, Ce の標準酸化還元電位 E^0 は、それぞれ、 $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$; 1.350V, $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{Ru}^{2+}$; 1.304V, $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}/\text{Ce}^{3+}$; 1.715 V であり、いずれも硝酸や Np のそれよりも高い。標準酸化還元電位は酸化力 (腐食力) の指標となることから、Np の腐食力は Cr, Ru, Ce よりも低いので、Np が SUS304L 鋼の腐食を加速するとは想像しにくい。しかしながら、Np と同程度の酸化還元電位を有するバナジウム ($\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$; 1.004V) は、沸騰硝酸溶液中でステンレス鋼の腐食を促進することが知られている¹⁴⁾。この腐食促進機構は、沸騰硝酸溶液環境ではバナジウムイオンが常に高酸化状態 (酸化体) で安定であるためと考えられている¹⁴⁾。ここでの安定とは、腐食反応によって還元されても、環境中で速やかに再酸化し、腐食促進に作用する酸化体として安定に存在することを示している。これらから、標準酸化還元電位がバナジウムに近い Np も、バナジウムと同様に硝酸溶液中で酸化体として安定に存在して腐食を促進すると類推できる。

ところで、Np と同じ酸化還元電位を有する Pu ($\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$; 1.15V¹³⁾) は、沸騰硝酸溶液中でステンレス鋼の腐食を明瞭に促進することが知られている¹⁾⁻⁴⁾。Pu による腐食促進機構は、ステンレス鋼の溶解反応と硝酸の還元反応を総括反応とする腐食 (化学反応) 系において、Pu の酸化還元反応が、上記の両反応の電子授受を仲介し腐食を活性化するものである¹⁾。つまり、ステンレス鋼表面では、アノード反応として $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 等の溶解が生じている一方、カソード反応としては硝酸と Pu のカソード反応が生じている。このうち、ステンレス鋼表面で $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ により生成した Pu(IV) は溶液沖合にて $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ として Pu(VI) に再生される。つまり、Pu は硝酸から電子を受け取り、これ

をステンレス鋼表面で溶解反応に提供することで、ある種の電子授受のメデイエータとして振る舞っている¹⁾。この腐食促進機構の模式図を Fig.7(b)に示した。なお、Fig.7(a)は硝酸による腐食機構の模式図である。上述したように、Pu と同じ標準酸化還元電位を Np も有することから、同様なステンレス鋼への腐食促進機構を有すると類推できる。

これまで述べたように、Np はバナジウム及び Pu に近い標準酸化還元電位を有することから、Np イオンによるステンレス鋼の腐食促進機構は、バナジウム及び Pu のそれと類似することが推定される。そこで、室温での分極曲線の測定と分光測定による Np イオンの原子価分析を実施して、Np イオンによるステンレス鋼の腐食促進機構を検討した。

Fig.8 は、室温の 9 規定硝酸溶液 (試験液 A) と Np イオン含有 9 規定硝酸溶液 (試験液 B) 中での SUS304L 鋼のカソードとアノードの分極曲線である。縦軸が電流密度の対数、横軸が飽和 KCl Ag/AgCl 電極基準の電位を示している。試験液 A での腐食電位 E_a は 0.723V vs. SSE、試験液 B での腐食電位 E_b は 0.750V vs. SSE であり、Np イオンが硝酸溶液中に共存すると腐食電位は貴な方向に移動していた。つまりカソード反応が活性化していた。ステンレス鋼が不動態と考えられる 0.9V 付近での電流密度は試験液 A と B で変わりなかった。Np イオンが硝酸溶液中に共存すると、硝酸溶液単独よりも、カソード反応が活性化することにより、全体としての反応速度、つまり、腐食速度が増大したと推定される。

Fig.9 は、腐食試験前後の Np イオン含有 9 規定硝酸溶液 (試験液 B) の分光スペクトルである。Np(IV) のピークは 800nm、Np(V) のピークは 1100nm、Np(VI) のピークは 1225nm である。試験後では、Np(IV) のピーク強度が低下しているのに対して、Np(V) と Np(VI) のピーク強度はともに増大している。つまり、腐食試験後では Np イオンは Np(V) と Np(VI) の酸化体の形態で安定して存在している。

以上の結果より、Np イオンに関して Fig.7(c)に示す腐食促進機構が成立していると考えられる。つまり、ステンレス鋼表面では、アノード反応として金属の溶解 ($M \rightarrow M^{n+}$) が生じている一方、カソード反応としては硝酸と Np の還元反応が生じている。このうち、ステンレス鋼表面で $NpO_2^{2+} \rightarrow NpO_2^+$ により生成した Np(V) は溶液沖合にて $NpO_2^+ \rightarrow NpO_2^{2+}$ として Np(VI) に再生されている。

5. 結 言

硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食に及ぼす Np イオンの影響を、Np 含有硝酸溶液を用いて評価した。SUS304L 鋼と Np 含有硝酸溶液を用いて浸漬及び伝熱条件で腐食試験を実施するとともに、Np 含有硝酸溶液での SUS304L 鋼の分極曲線の測定と Np 含有硝酸溶液の分光スペクトル測定を実施して、以下の知見を得た。

(1) Np イオンが硝酸溶液中に共存すると純硝酸溶液に比べて、ステンレス鋼の腐食が促進される。これは硝酸溶液に Np イオンが共存することによりステンレス鋼表面でのカソード反応が活性化するためである。

(2) 絶対腐食速度は、試験片温度が溶液温度よりも高温となる伝熱試験片で高い。

(3) 硝酸溶液に Np イオンが共存する場合に腐食促進現象が維持されるのは、ステンレス鋼表面で還元されて NpO_2^+ の形態になった Np が溶液沖合で硝酸により再酸化され、 NpO_2^{2+} の形態で再度ステンレス鋼表面に供給され、酸化剤として振る舞うためである。

これらの知見は、次世代再処理プロセスにおける材料の検討に資されると期待される。

参考文献

- 1) 武田誠一郎ら：材料と環境、**45**, 662 (1996)
- 2) 武田誠一郎、永井崇之、安正三、小泉務：材料と環境、**44**, 24 (1995)
- 3) 武田誠一郎ら：「再処理溶液における各種金属材料の耐食性」、JNC TN8400 2002-007 (2002)
- 4) M.Ozawa: *J.Nucl.Sci.Tech.*, **22**, 68 (1985)
- 5) 竹内正行、武田誠一郎、永井崇之、小泉務：日本原子力学会和文論文誌、**4**, 32 (2005)
- 6) 本岡隆文ら：“酸回収蒸発缶材料用放射線下伝熱面腐食試験装置の開発（受託研究）”、JAERI-Tech 2001-088 (2001)
- 7) 矢野倉幸夫、広瀬保男、鈴置昭、笹平朗：日本原子力学会「1997 秋の大会」要旨集、K30 (1997)
- 8) 小山智造ら：「再処理システムに関する要素技術開発—先進湿式再処理—」、サイクル機構技報、**24**, 153 (2004)
- 9) 日本原子力情報センター：「六ヶ所再処理工場主工程の詳細解説」
- 10) 林正太郎、小島久雄、川口勝之、篠原正朝、河野隆之：日本原子力学会誌、**31**, 1273 (1989)
- 11) J.E.Truman: *J.Applied Chemistry*, **4**, 273 (1954)
- 12) M.Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966)
- 13) 玉虫怜太：「電気化学」、東京化学同人、東京、299-315 (1967)
- 14) A.B.McIntosh and T.E.Evans: *Proc. 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, P/30 U.K., p.206 (1958)

Table 1 Chemical composition of PWR spent fuel.

Element	g/tU
^{92}U	9.54×10^5
^{93}Np	7.49×10^2
^{94}Pu	9.03×10^3
^{95}Am	1.40×10^2
^{96}Cm	4.70×10^1
^{34}Se	4.87×10
^{53}I	1.38×10
^{54}Xe	3.60×10^2
^{37}Rb	3.23×10^2
^{38}Sr	8.68×10^2
^{39}Y	4.53×10^2
^{40}Zr	3.42×10^3
^{41}Nb	1.16×10^1
^{42}Mo	3.09×10^3
^{43}Tc	7.52×10^2
^{44}Ru	1.90×10^3
^{45}Rh	3.19×10^2

Calculated by ORIGEN2 for PWR spent fuel; 33GWd/t, cooling time 150days

Table 2 Chemical composition of tested SUS304L stainless steel and specification of SUS304L (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
TP-304L	0.011	0.34	1.71	0.013	0.001	10.8	19.0	Bal.
Specification SUS304L	<0.030	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	9.0~ 13.0	18.0~ 20.0	Bal.

Table 3 Condition of corrosion tests.

Atmospheric pressure	16kPa
Solution state	Boiling
Surface temperature on heating specimen	357 ± 2K
Heat flux of heating specimen	60 ± 15kW/m ²
Temperature of immersed specimen	~343K
Test solution	Solution A and B
Solution volume	300mL
Test time	Total 930h
Renewal of test solution	Every 310h
Sampling of test solution for ICP analysis	Every 310h; Solution A Every 155h; Solution B

Table 4 Weight loss of SUS304L test specimens.

Specimen type	Test solution	Before (g)	After (g)	Weight loss (g)	Corrosion rate (g/m ² h)
Specimen (a)	Solution A	5.03110	5.03054	0.00056	0.0008
	Solution B	5.03037	5.01883	0.01154	0.0162
Specimen (b)	Solution A	184.1824	184.1680	0.0144	0.0093
	Solution B	184.2947	184.2308	0.0639	0.0452

Table 5 Corrosion test conditions and results in the reference 7) and in this study.

	Reference 7)	In this study
Acidity (mol/L)	9.4	9.0
Atmospheric pressure (kPa)	101	16
Solution state	Not-boiling	Boiling
Solution temperature (K)	373	~343
Test time (h)	22.5	930

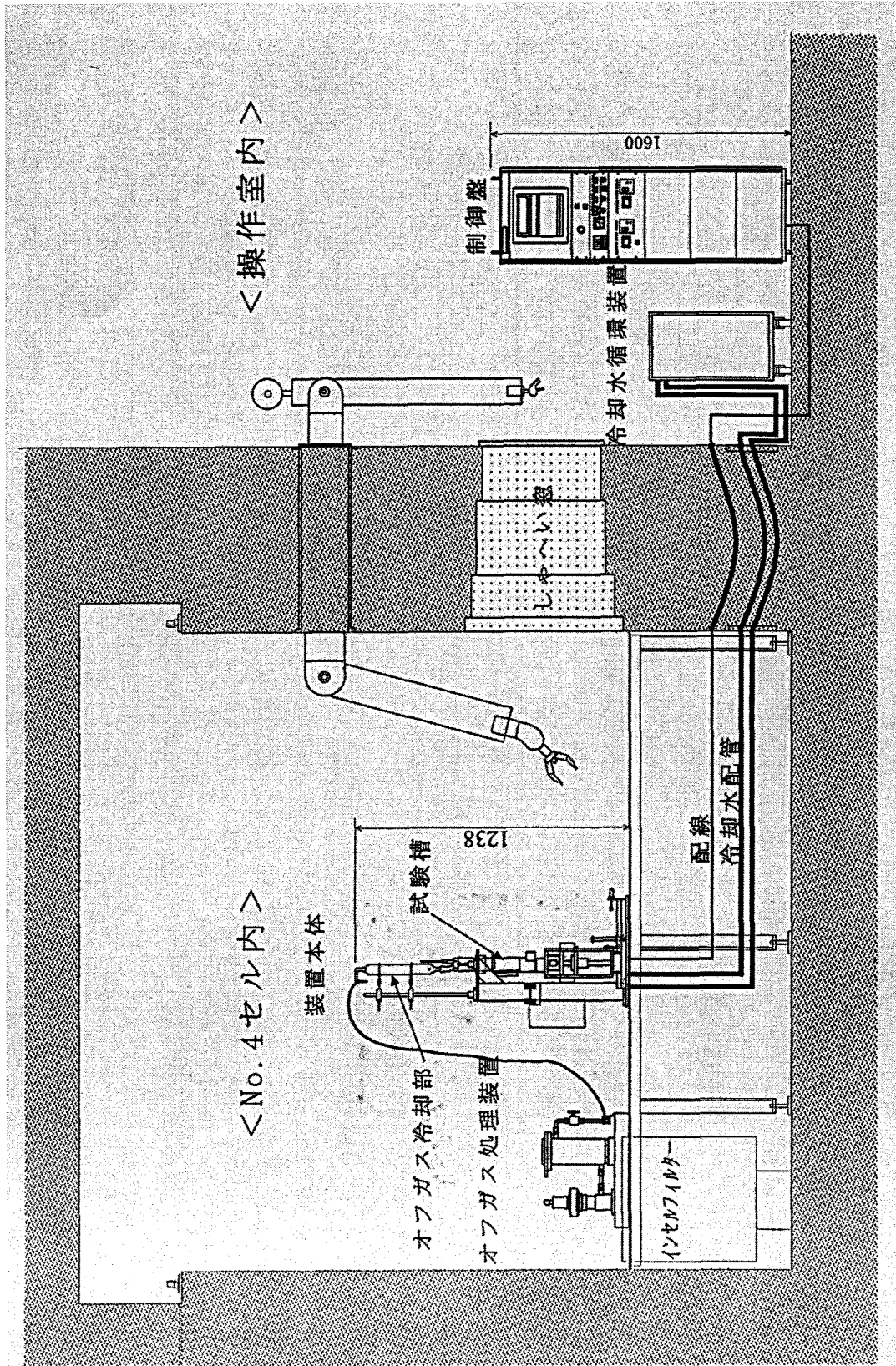


Fig.1 Arrangement of testing apparatus in WASTEF.

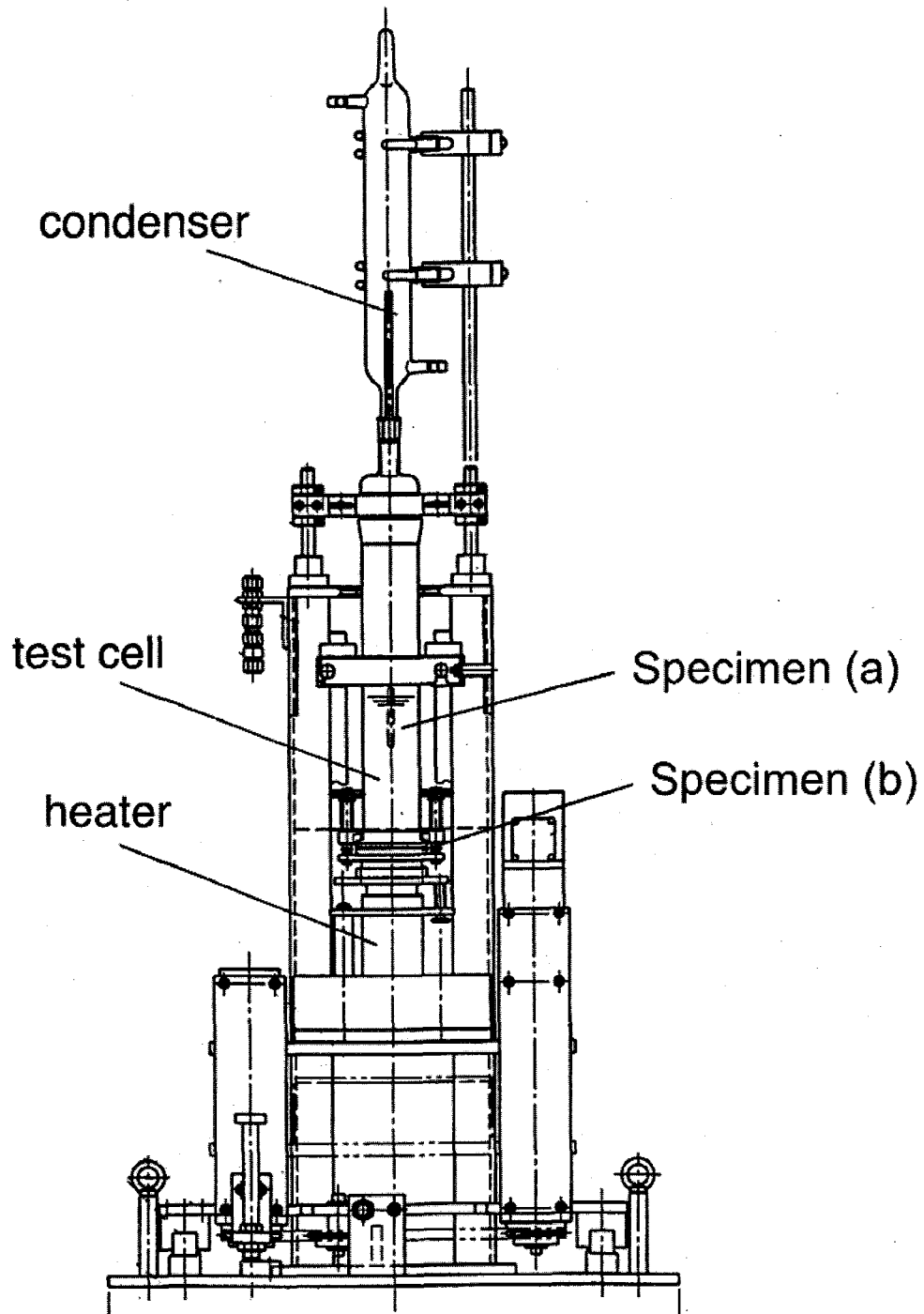


Fig.2 Overview of testing apparatus.

Specimen (a) is a test specimen under immersed condition.

Specimen (b) is a test specimen under heat-transfer condition.

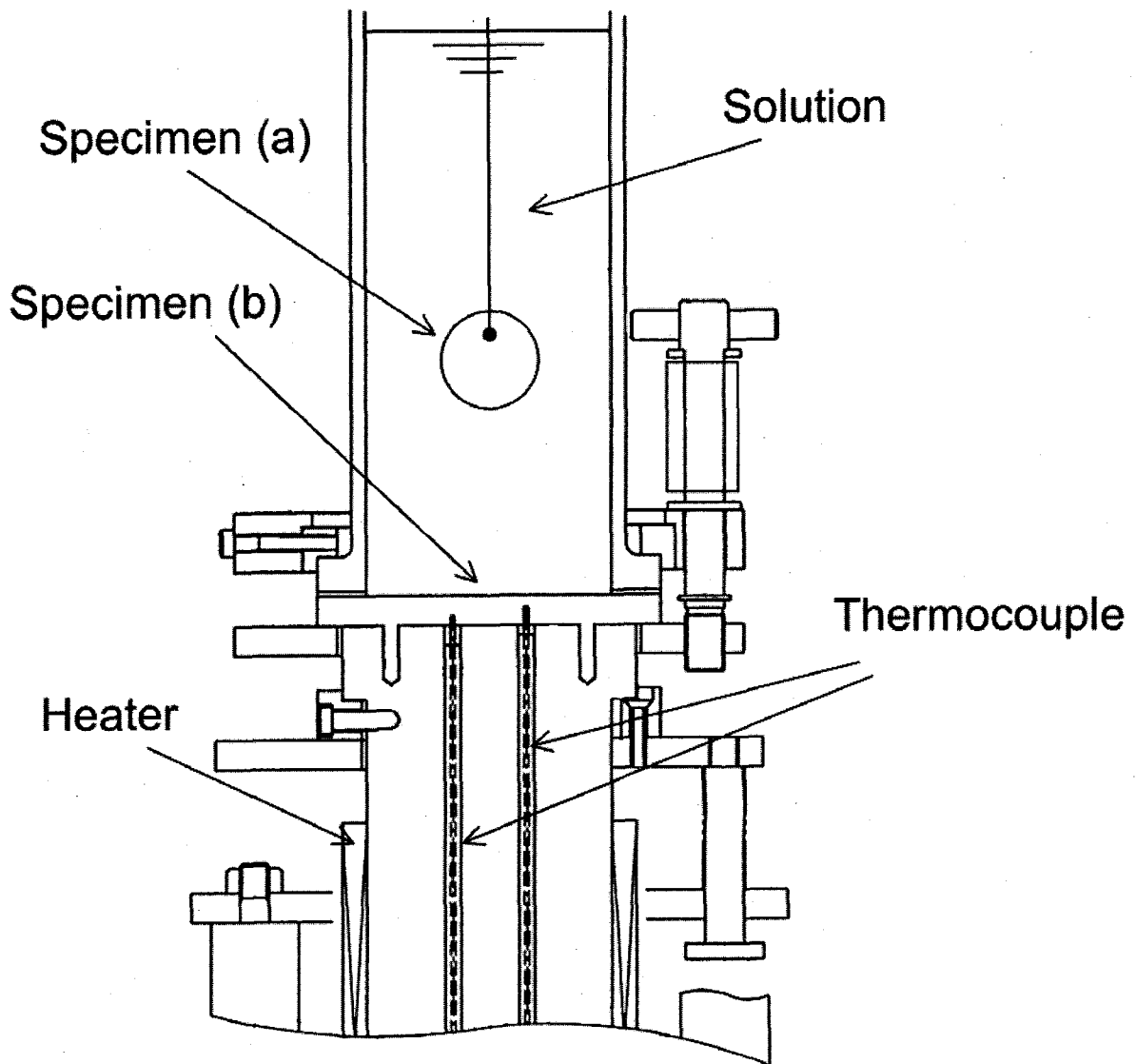


Fig.3 Setup of test specimens in testing apparatus.

Specimen (a) is a test specimen for immersed condition.

Specimen (b) is a test specimen for heat-transfer condition.

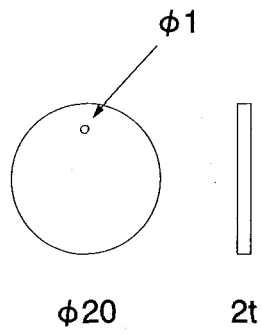


Fig.4(a) Test specimen for immersed condition.

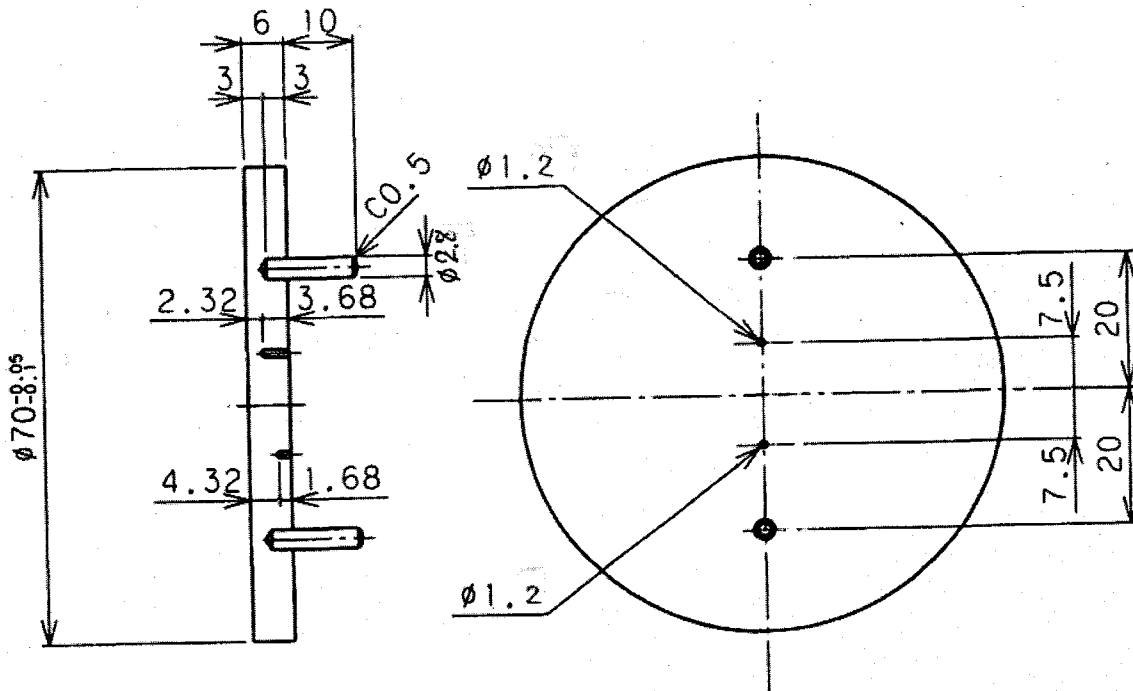


Fig.4(b) Test specimen for heat-transfer condition.

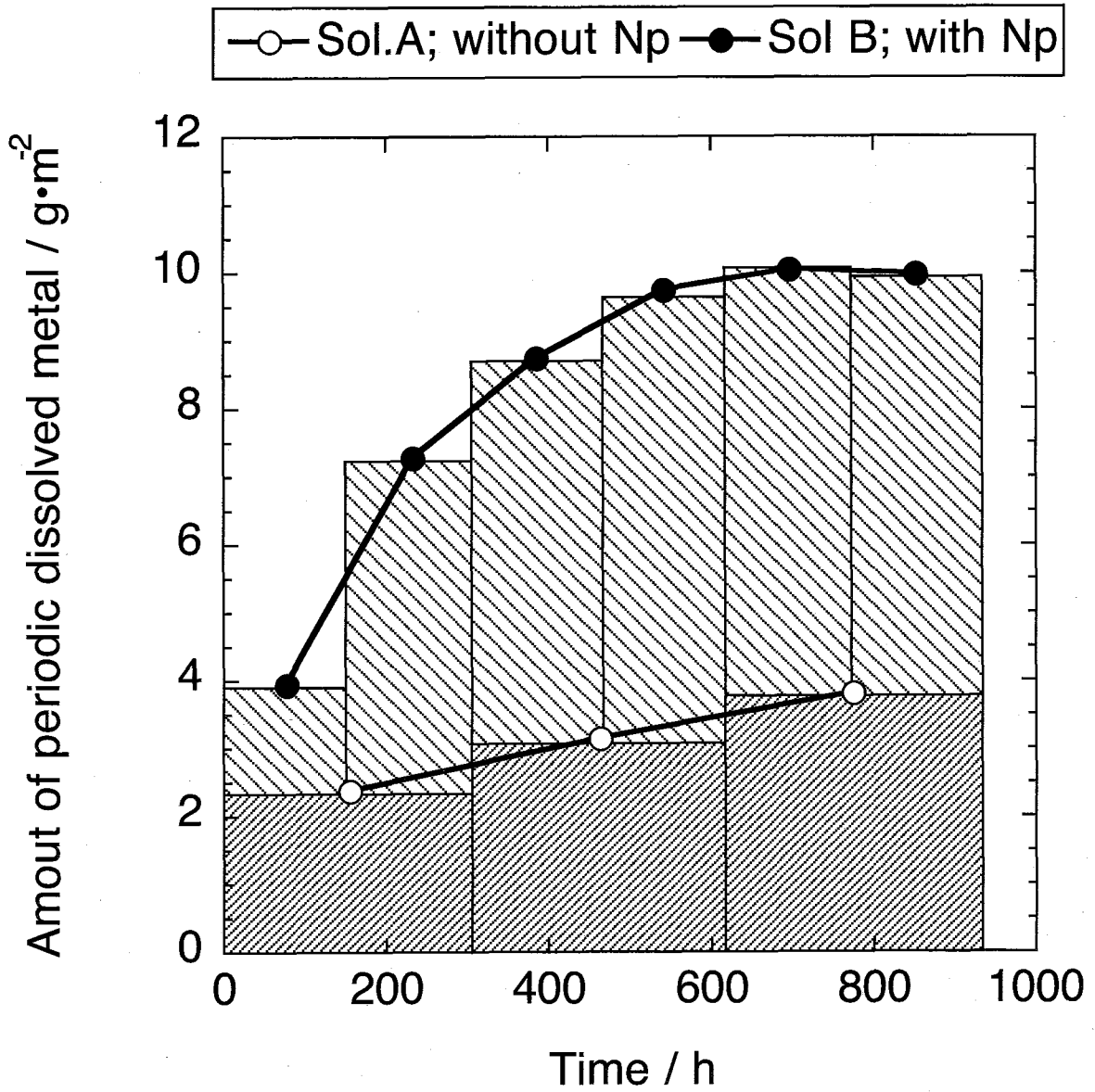


Fig.5 Amount of dissolved metal calculated by ICP analysis.

Solution A; 9M HNO₃ (without Np ions)

Solution B; 9M HNO₃ + 3.8mM Np ions

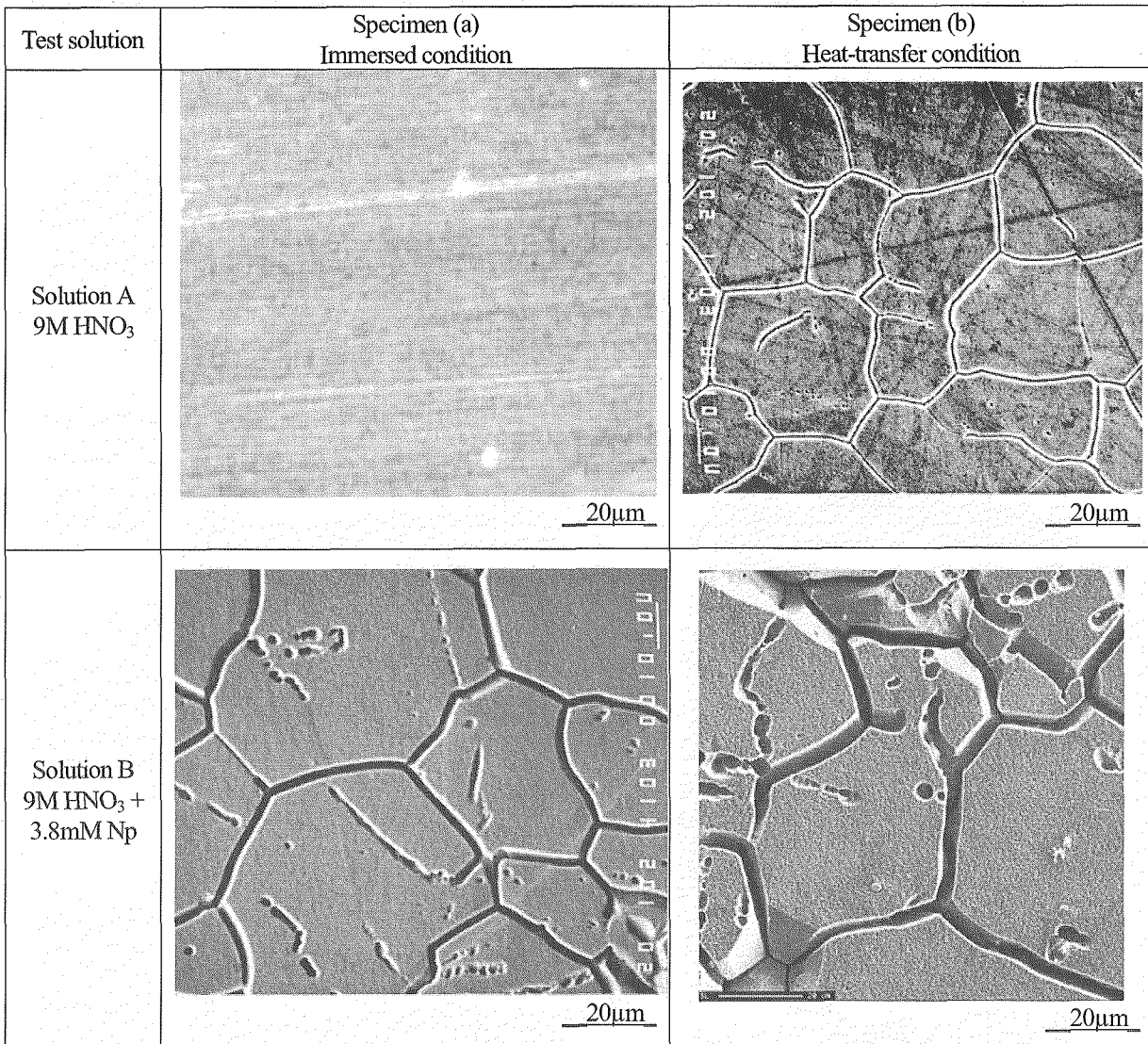
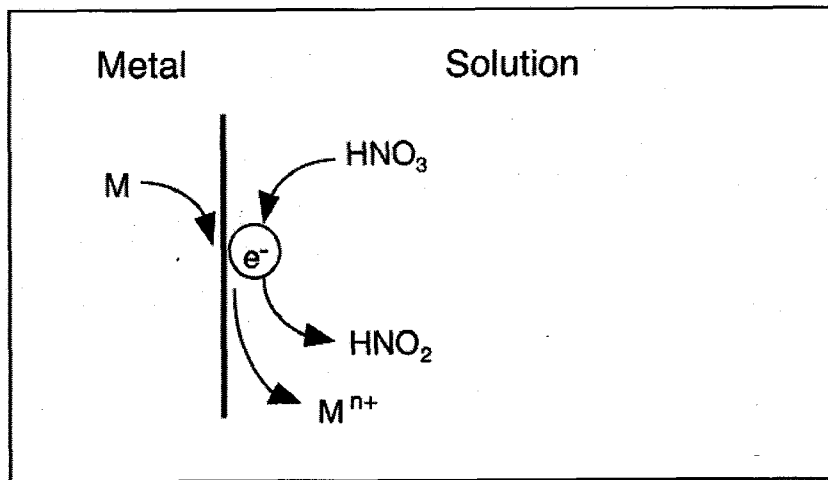
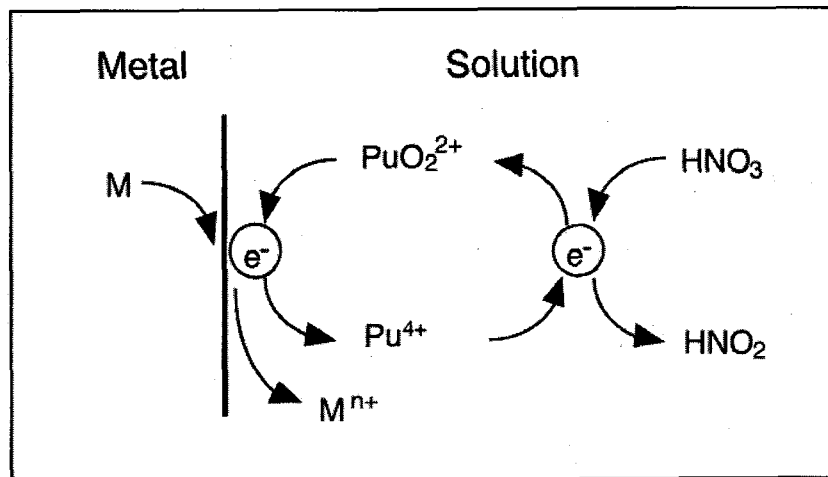


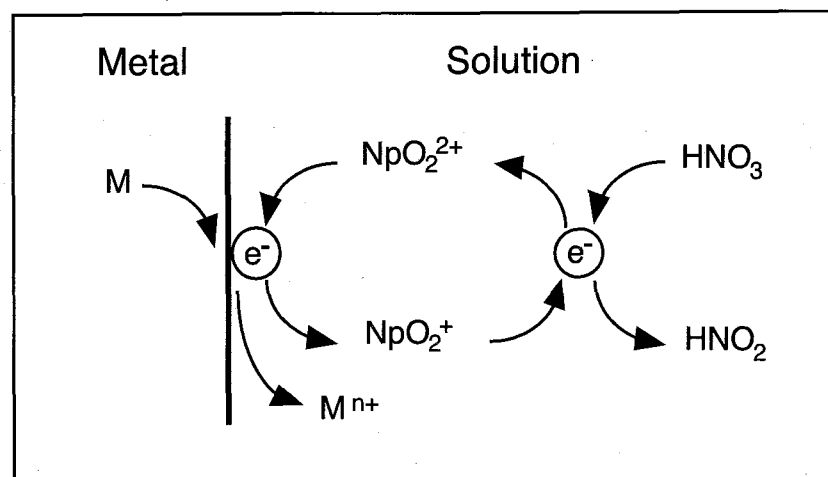
Fig.6 SEM photographs of SUS304L test specimens under immersed and heat-transfer conditions.



(a) nitric acid



(b) plutonium ions



(c) neptunium ions

Fig.7 Schematic model for corrosion mechanism in plutonium or neptunium nitrate solution.

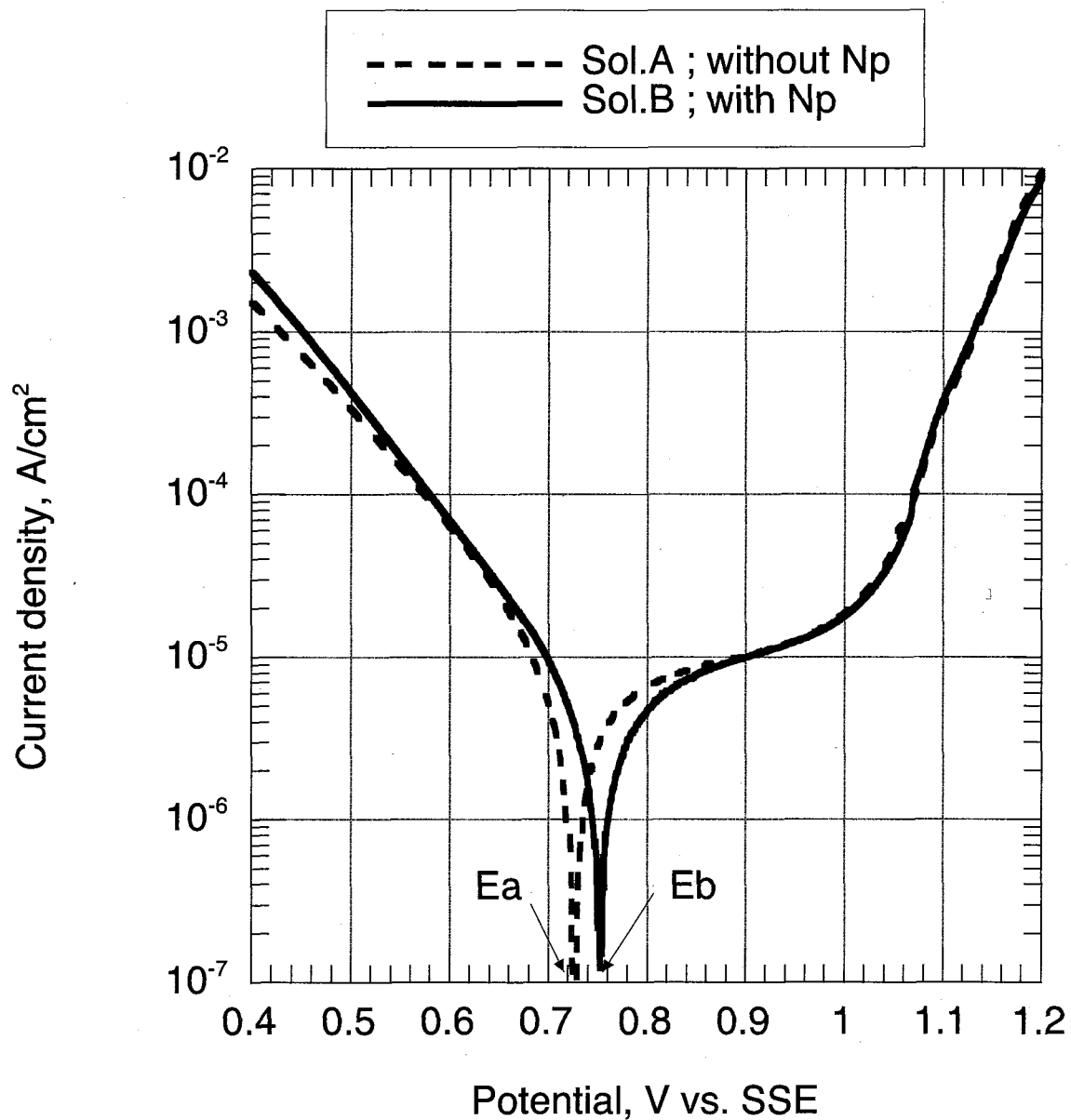


Fig.8 Polarization curves of SUS304L stainless steel at room temperature.

Sol.A is 9M HNO₃, Sol.B is 9M HNO₃+3.8mM Np.

E_a and E_b are corrosion potential of SUS304L stainless steel.

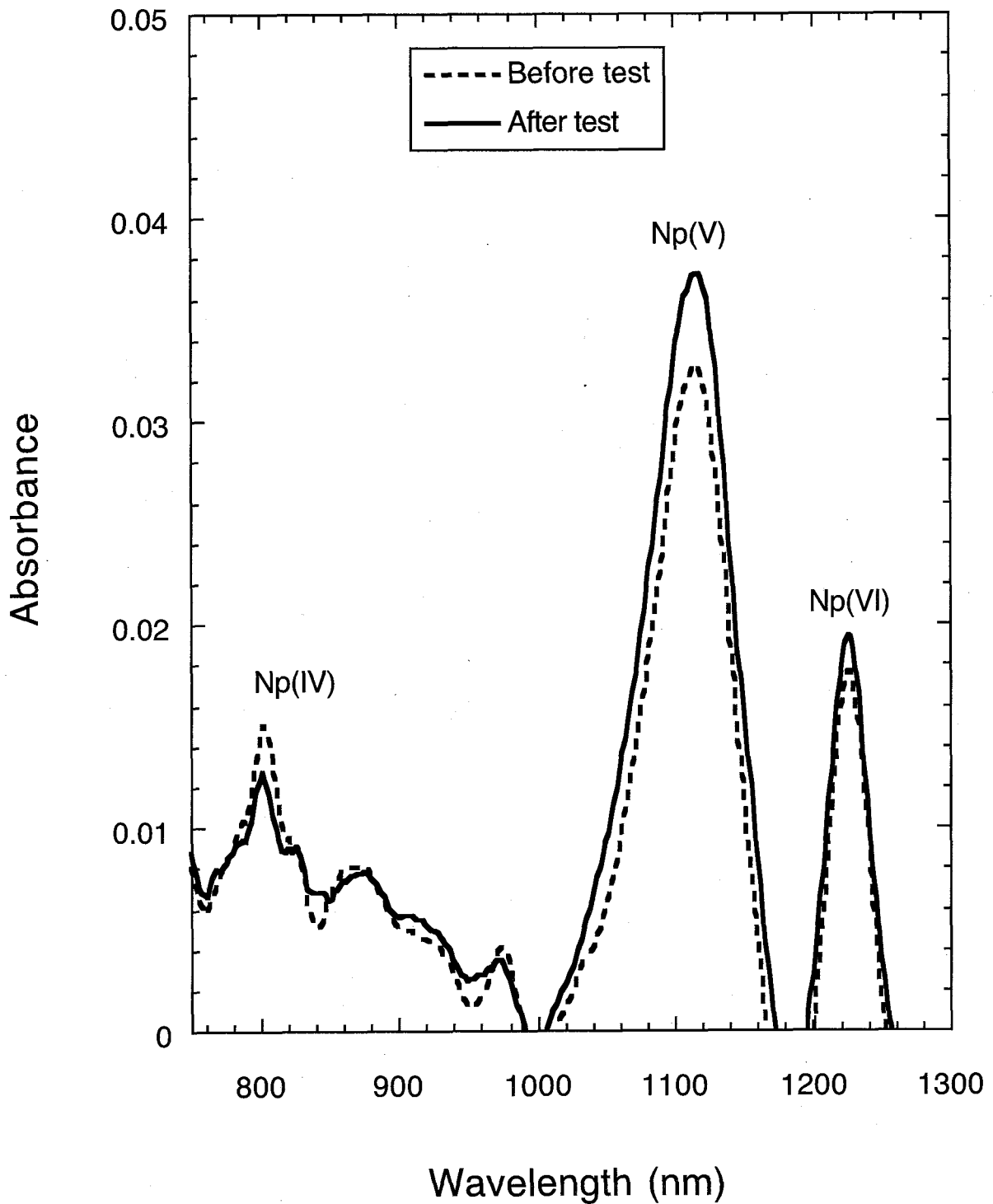


Fig.9 Absorption spectrum of 3.8mM Np in 9M HNO₃ before and after corrosion tests.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位		記号
	名称	記号	
面積	平方メートル	m ²	m ²
体積	立方メートル	m ³	m ³
速度	メートル毎秒	m/s	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹	m ⁻¹
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m ³	kg/m ³
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m	A/m
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²	cd/m ²
屈折率	(数の)	1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
	名称	記号		
平面角	ラジアン ^(a)	rad		m ⁻¹ = 1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² · m ⁻² = 1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m · kg · s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ · kg · s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N · m	m ² · kg · s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² · kg · s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s · A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² · kg · s ⁻³ · A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² · kg ⁻¹ · s ⁴ · A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² · kg · s ⁻³ · A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ⁻² · kg ⁻¹ · s ³ · A ²
磁束密度	ウェーバ	Wb	V · s	m ² · kg · s ⁻² · A ⁻¹
磁束	テスラ	T	Wb/m ²	kg · s ⁻² · A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² · kg · s ⁻² · A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K
光照射度	ルクス	lx	cd · sr ^(c)	m ⁻² · m ⁻² · cd = cd
(放射核種の)放射能	ベクレル	Bq	lm/m ²	m ² · m ⁻⁴ · cd = m ⁻² · cd
吸収線量, 質量エネルギー分与, カーマ線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	グレイ	Gy	J/kg	s ⁻¹
	シーベルト	Sv	J/kg	m ² · s ⁻²

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
 (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
 (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
 (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を併せて用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		SI 基本単位による表し方
	名称	記号	
粘着力	パスカル秒	Pa · s	m ⁻¹ · kg · s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N · m	m ² · kg · s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg · s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m · m ⁻¹ · s ⁻¹ = s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m · m ⁻¹ · s ⁻² = s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg · s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹
質量熱容量 (比熱容量), 質量エンタルピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg · K)	m ² · s ⁻² · K ⁻¹
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m · K)	m · kg · s ⁻³ · K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ · kg · s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m · kg · s ⁻³ · A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ · s · A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² · s · A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ · kg ⁻¹ · s ⁴ · A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m · kg · s ⁻² · A ⁻²
モルエンタルピー	ジュール毎モル	J/mol	m ² · kg · s ⁻² · mol ⁻¹
モルエンタルピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol · K)	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹ · mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ · s · A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² · s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ · m ⁻² · kg · s ⁻³ = m ² · kg · s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² · sr)	m ² · m ⁻² · kg · s ⁻³ = kg · s ⁻³

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min = 60 s
時	h	1 h = 60 min = 3600 s
日	d	1 d = 24 h = 86400 s
度	°	1° = (π/180) rad
分	'	1' = (1/60)° = (π/10800) rad
秒	"	1" = (1/60)' = (π/648000) rad
リットル	l, L	1 l = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t = 10 ³ kg
ネーパ	Np	1 Np = 1
ベル	B	1 B = (1/2) ln10 (Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1 eV = 1.60217733 (49) × 10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1 u = 1.6605402 (10) × 10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1 ua = 1.49597870691 (30) × 10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1 海里 = 1852 m
ノット	ノット	1 ノット = 1 海里毎時 = (1852/3600) m/s
アール	a	1 a = 1 dam ² = 10 ² m ²
ヘクタール	ha	1 ha = 1 hm ² = 10 ⁴ m ²
バール	bar	1 bar = 1 MPa = 100 kPa = 1000 hPa = 10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å = 0.1 nm = 10 ⁻¹⁰ m
バイン	b	1 b = 100 fm = 10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エル	erg	1 erg = 10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn = 10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P = 1 dyn · s/cm ² = 0.1 Pa · s
ストークス	St	1 St = 1 cm ² /s = 10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G = 10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe = (1000/4π) A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx = 10 ⁻⁸ Wb
スチルブ	sb	1 sb = 1 cd/cm ² = 10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph = 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal = 1 cm/s ² = 10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	1 Ci = 3.7 × 10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58 × 10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad = 1 cGy = 10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem = 1 cSv = 10 ⁻² Sv
X線単位	X unit	1 X unit = 1.002 × 10 ⁻⁴ nm
ジャンマ	γ	1 γ = 1 nT = 10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy = 10 ⁻²⁶ W · m ⁻² · Hz ⁻¹
フェルミ	fm	1 fermi = 1 fm = 10 ⁻¹⁶ m
メートル系カラット		1 metric carat = 200 mg = 2 × 10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	
マイクロン	μ	1 μ = 1 μm = 10 ⁻⁶ m